

**Pulverförmige, wasserlösliche kationische Polymerzusammensetzung,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft pulverförmige wasserlösliche kationische
5 Polymere, die aus mindestens zwei verschiedenen kationischen
Polymerkomponenten bestehen, die sich in der kationischen Komponente und im
Molekulargewicht unterscheiden, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung und die
Verwendung der Polymerprodukte bei der Fest-Flüssig -Trennung wie z.B. bei der
Papierherstellung als Retentionshilfsmittel und bei der Schlammentwässerung/
10 Abwasserreinigung.

In der Praxis der Fest-Flüssig-Trennung besteht die Aufgabe durch Zugabe von
Flockungshilfsmitteln ein möglichst günstiges Ergebnis hinsichtlich der Parameter
Trockensubstanz des Feststoffes und Klarheit des Filtrates zu erreichen, d.h. eine
15 möglichst vollständige Abtrennung von Feststoff aus der flüssigen Phase zu
bewirken. Als Beispiel für die Bedeutung dieser Parameter sei auf eine
Schlammentwässerung auf einer Kammerfilterpresse verwiesen. Da der
getrocknete Schlamm transportiert und oft thermisch verwertet werden muss, ist ein
möglichst hoher Anteil an Feststoff (TS-Gehalt) erwünscht. Auch das abgetrennte
20 Filtrat muss einer Entsorgung zugeführt werden. Je klarer dieses ist, also je
weniger nicht geflockte Feststoffe noch im Filtrat sind, desto besser und einfacher
ist diese Entsorgung. Dann kann das Filtrat aus einer Kläranlage direkt an die
Umwelt abgegeben werden und muss nicht noch einmal die Kläranlage
durchlaufen. Mitunter liefert ein Flockungshilfsmittel einen geflockten Schlamm mit
25 einem hohen Feststoffgehalt, aber eine unbefriedigende Klärung des Überstandes.
Bei einem anderen Flockungsmittel liegt es dann möglicherweise umgekehrt.

Flockungshilfsmittel werden in Form von pulverförmigen Granulaten oder Wasser-
in-Wasser bzw. Wasser-in-Öl-Emulsionen hergestellt und vor ihrer Verwendung in
30 verdünnter wässriger Lösungen dem zu flockenden Medium zugegeben.
Pulverförmige Granulate sind bevorzugt, da sie aufgrund ihres fast wasserfreien
Zustandes kostengünstiger zu transportieren sind und, wie bei den W/O-
Emulsionen, keine wasserunlöslichen Öl- bzw. Lösungsmittelbestandteile enthalten

In der Praxis hat sich gezeigt, dass die Kombination zweier Flockungshilfsmittel oft bessere Gesamtergebnisse liefert als die Verwendung eines einzigen Flockungshilfsmittels. So beschreiben die DE-OS 1 642 795 und die EP 346 159 A1 die nacheinanderfolgende Dosierung von verschiedenen polymeren Flockungsmitteln.

- Mischungen von pulverförmigen Granulaten sind im Stand der Technik beschrieben, so z.B. in der WO 99/50188, wo Pulver zweier gegensätzlich geladener Flockungshilfsmittel in einer gemeinsamen Lösung vereint werden. Aufgrund unterschiedlichen Löseverhaltens der beiden Polymerpulver kann es bereits beim Lösevorgang zu unregelmäßig zusammengesetzten Lösungsprodukten kommen.
- 15 Die Verwendung von trockenen Pulvermischungen verschiedener Polymere bei Flockungsprozessen kann durch Entmischungerscheinungen zu Fehldosierungen führen.

Aus der EP 262 945 A2 sind kationische Flockungshilfsmittel und Verfahren zu Ihrer Herstellung bekannt, die aus zwei unterschiedlichen Polymerkomponenten bestehen. Sie entstehen nicht durch Vermischung der Polymerkomponenten, sondern werden durch Polymerisation kationischer Monomere zu einer hochmolekularen kationischen Polymerkomponente (Flockulant) in Gegenwart einer niedermolekularen kationischen Polymerkomponente (Koagulant) gebildet.

25 Bei dieser Polymerisationsreaktion kann es zu Pfropfreaktionen am vorgelegten Polymer kommen. Aufgrund ihrer Unverträglichkeit mit dem Flockulanten auf Basis von Acrylatmonomeren werden folgende Koagulant Polymere bevorzugt verwendet: Polymere aus Allylmonomeren, insbesondere Poly-DADMAC und Amin-Epichlorhydrin Polymere (Seite 4, Z. 40f). Das Verhältnis von Koagulant zu der hochmolekularen Polyelektrolyt-Komponente wird mit 10:1 bis 1:2, bevorzugt 5:1 bis 1:1,5 angegeben (Seite 3, Zeilen 48-49), d.h. in der bevorzugten Ausführungsform beträgt der Anteil des Koagulanten an der Polymermischung 83 bis 40 Gew.%. Die hohen Anteile an Koagulant bereiten bei der Herstellung von

Polymerisationslösungen Viskositätsprobleme. Die Eigenschaften der offenbarten Flockungsmittel genügen nicht den Anforderungen wie sie an technische Flockungsprozesse in Bezug auf Schnelligkeit und Wirksamkeit gestellt werden.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung von gegenüber dem Stand der Technik verbesserten pulverförmigen kationischen Flockungshilfsmitteln, aufgebaut aus einem niedermolekularen Polymeranteil und einem hochmolekularen Polymeranteil. Ferner ist ein Herstellungsverfahren anzugeben, nach dem die
10 beiden Polymerkomponenten ohne wesentliche Einschränkungen miteinander vereint werden können und die Reaktionsprodukte ohne wesentliche Einschränkungen weiterverarbeitet werden können und wobei ein in sich einheitliches und gut lösliches Polymerpulver entsteht.

15 Die Aufgabe wird gelöst, durch eine wasserlösliche kationische Polymerzusammensetzung die mindestens zwei, in den kationischen Gruppen verschieden zusammengesetzte kationische Polymere enthält, wobei ein erstes kationisches Polymere in Gegenwart eines zweiten kationischen Polymeren in wässriger Lösung aus seinen Monomerbestandteilen durch radikalische
20 Polymerisation gebildet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass**
- die Polymerisation des ersten kationischen Polymeren in einer wässrigen Lösung des zweiten kationischen Polymeren nach dem Verfahren der adiabatischen Gelpolymerisation erfolgt.

25 In einer vorteilhaften Ausführungsform wird die Polymerzusammensetzung durch ein Verhältnis von zweitem kationischen Polymer zu erstem kationischen Polymer von 0,01:10 bis 1:4, vorzugsweise 0,2:10 bis <1:10 gebildet.

Erfindungsgemäß unterscheiden sich die beiden kationischen Polymere durch die
30 Art ihrer kationischen Gruppen, die verschieden aufgebaut sind, d.h. das erste kationische Polymere wird von einer anderen kationischen Monomerspezies gebildet als das zweite kationische Polymere.

Bei dem ersten kationischen Polymer handelt es sich um ein Copolymer aus kationischen und nichtionischen Monomeren.

- 5 Als kationische Monomerkomponenten eignen sich beispielsweise kationisierte Ester der (Meth)acrylsäure wie z.B. von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, Diethylaminopropyl(meth)acrylat, Dimethylaminobutyl(meth)acrylat,
- 10 Diethylaminobutyl(meth)acrylat, kationisierte Amide der (Meth)acrylsäure wie z.B. von Dimethylaminoethyl(meth)acrylamid, Diethylaminoethyl(meth)acrylamid, Diethylaminopropyl(meth)acrylamid, Dimethylaminopropyl(meth)acrylamid, Diethylaminopropyl(meth)acrylamid, Dimethylaminobutyl(meth)acrylamid,
- 15 Diethylaminobutyl(meth)acrylamid, kationisierte N-Alkylmono- und diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, wie z.B. von N-Methyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acrylamid, tert.-Butyl(meth)acrylamid, kationisierte N-Vinylimidazole sowie substituierte N-Vinylimidazole, wie z.B. von N-
- 20 Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und kationisierte N-Vinylimidazoline, wie z.B. von Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin.
- 25 Die basischen Monomere werden in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren neutralisierter oder quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die mit Methylchlorid oder Benzylchlorid quaternisierten Monomere verwendet.
- 30 Bevorzugte kationische Monomerkomponenten sind die kationisierten Ester und Amide der (Meth)acrylsäure, jeweils ein quaternisiertes N-Atom enthaltend und

insbesondere bevorzugt werden quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid und quaternisiertes Dimethylaminoethylacrylat verwendet.

- 5 Als nichtionische Monomerkomponenten, die bevorzugt wasserlöslich sind, eignen sich beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, N,N-Dimethylacrylamid, Vinylpyridin, Vinylacetat, hydroxygruppenhaltige Ester polymerisationsfähiger Säuren die Hydroxyethyl- und -propylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, weiter aminogruppenhaltige Ester und Amide
- 10 polymerisationsfähiger Säuren wie die Dialkylaminoester, z.B. Dimethyl- und Diethylaminoester der Acrylsäure und Methacrylsäure, beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat sowie die entsprechenden Amide wie etwa Dimethylaminopropylacrylamid. Bevorzugt wird Acrylamid als nichtionische Monomerkomponente eingesetzt. Begrenzt wasserlösliche Monomere werden nur
- 15 in dem Umfang eingesetzt wie sie die Wasserlöslichkeit des resultierenden Copolymers nicht beeinträchtigen.

Das erste kationische Polymer ist ein hochmolekulares Polymerisat. Sein mittleres Molekulargewicht M_w liegt über 1 Mio., bevorzugt über 3 Mio. Das

- 20 Molekulargewicht des ersten kationischen Polymers ist höher als das des zweiten kationischen Polymeren. Das hohe Molekulargewicht des ersten kationischen Polymers verbessert die Wirkung der erfindungsgemäßen Polymerzusammensetzung im Flockungsprozess.

- 25 Die Ladungsdichte des ersten kationischen Polymeren ist im Prinzip frei wählbar und muss auf die jeweilige Anwendung abgestimmt werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform ist das erste kationische Polymere aus 20 bis 90 Gew.% kationischen Monomeren gebildet, bevorzugt aus 40 bis 80 Gew.

- 30 Das zweite kationische Polymer kann aus denselben kationischen Monomeren polymerisiert sein wie sie bei dem ersten kationischen Polymer beschrieben wurden, allerdings ergänzt um das Monomer Diallyldimethylammoniumchlorid.

Bevorzugte kationische für Monomere sind die kationisierten Ester und Amide der (Meth)acrylsäure, jeweils ein quaternisiertes N-Atom enthaltend und insbesondere bevorzugt werden quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid und
5 quaternisiertes Dimethylaminoethylacrylat und das Diallyldimethylammoniumchlorid.

Neben Homopolymeren aus den oben angeführten Monomeren können auch Copolymere mit bevorzugt wasserlöslichen nichtionischen Monomeren verwendet
10 werden. Es handelt sich um dieselben nichtionischen Monomere, die bereits beim ersten kationischen Polymer beschrieben wurden. Bevorzugt wird Acrylamid als Comonomer eingesetzt.

Begrenzt wasserlösliche Monomere werden nur in dem Umfang eingesetzt wie sie die Wasserlöslichkeit des resultierenden Copolymers nicht beeinträchtigen.

15

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist das zweite kationische Polymere aus 70 bis 100 Gew.% kationischen Monomeren gebildet, bevorzugt aus 75 bis 100 Gew.% und besonders bevorzugt aus 100 Gew.%

20 Das zweite kationische Polymer ist niedermolekularer als das erste kationische Polymer, sein mittleres Molekulargewicht M_w liegt unter 1 Mio, bevorzugt zwischen 50 000 bis 700 000 und besonders bevorzugt zwischen 100 000 und 500 000.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform weist das erste kationische
25 Polymere eine niedrigere kationische Ladungsdichte auf als das zweite kationische Polymere.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wasserlöslichen kationischen Polymerzusammensetzungen geschieht nach dem Verfahren adiabatischen
30 Gelpolymerisation, wobei ein erstes kationisches Polymer in Gegenwart eines zweiten kationischen Polymeren aus seinen Monomerbestandteilen in wässriger Lösung durch eine radikalisch Polymerisation gebildet wird.

Zur Durchführung wird zunächst eine wässrige Lösung aus kationischen und gegebenenfalls nichtionischen Monomeren und dem zweiten kationischen Polymeren angesetzt, die Starttemperatur für die Polymerisation in einem Bereich von -10 bis 25°C eingestellt und durch ein Inertgas von Sauerstoff befreit. Durch Zusatz eines Polymerisationsinitiators wird die exotherme Polymerisationsreaktion der Monomere gestartet und es tritt eine Erwärmung des Polymerisationsansatzes unter Ausbildung eines Polymergels ein. Nach Erreichen des Temperaturmaximums kann das sich bildende feste Polymergel sofort weiterverarbeitet werden oder erst nach einer Haltezeit, bevorzugt wird das Polymergel sofort nach Erreichen der Maximaltemperatur weiterverarbeitet.

Die wässrige Mischung aus Monomeren und dem zweiten kationischen Polymer wird üblicherweise in einer Konzentration von 10 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.% und besonders bevorzugt 25 bis 45 Gew.% angesetzt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die bei der Polymerisation des zweiten kationischen Polymeren erhaltene Lösung direkt für die Herstellung der erfindungsgemäßen Produkte verwendet.

Die Starttemperatur für die Polymerisationsreaktion wird auf einen Bereich von -10°C bis 25°C, vorzugsweise auf einen Bereich von 0°C bis 15°C eingestellt. Höhere Starttemperaturen führen zu Polymerisatgelen, die aufgrund ihrer Weichheit in den nachfolgenden Zerkleinerungs- und Trocknungsprozessen nicht mehr zu weiterzuverarbeiten sind.

Die Polymerisation des ersten kationischen Polymeren wird als adiabatische Polymerisation durchgeführt und kann sowohl mit einem Redoxsystem als auch mit einem Photoinitiator gestartet werden. Außerdem ist eine Kombination von beiden Start-Varianten möglich.

Das Redox-Initiatorsystem besteht aus mindestens zwei Komponenten: Einem organischen oder anorganischen Oxidationsmittel und einem organischen oder

- anorganischen Reduktionsmittel. Häufig werden dabei Verbindungen mit Peroxideinheiten verwendet, z.B. anorganische Peroxide wie Alkalimetall- und Ammoniumpersulfat, Alkalimetall- und Ammoniumperphosphate,
- 5 Wasserstoffperoxid und dessen Salze (Natriumperoxid, Bariumperoxid) oder organische Peroxide wie Benzoylperoxyd, Butylhydroperoxid oder Persäuren wie Peressigsäure. Daneben können aber auch andere Oxidationsmittel eingesetzt werden, z.B. Kaliumpermanganat, Natrium- und Kaliumchlorat, Kaliumdichromat usw. Als Reduktionsmittel können schwefelhaltige Verbindungen wie Sulfite,
- 10 Thiosulfate, Sulfinsäure, organische Thiole (Ethylmercaptan, 2-Hydroxyethanthiol, 2-Mercaptoethylammoniumchlorid, Thioglykolsäure) und andere verwendet werden. Daneben sind Ascorbinsäure und niedervalente Metallsalze möglich [Kupfer(I); Mangan(II); Eisen(II)]. Auch Phosphorverbindungen können durchaus verwendet werden, z.B. Natriumhypophosphit. Im Falle einer Photopolymerisation wird die
- 15 Reaktion bevorzugt mit UV-Licht gestartet, das den Zerfall des Starters bewirkt. Als Starter können beispielsweise Benzoin- und Benzoinderivate, wie Benzoinether, Benzil und seine Derivate, wie Benzilketale, Acryldiazoniumsalze, Azoinitiatoren wie z.B. 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid oder Acetophenonderivate verwendet werden. Die Menge der oxidierenden und der
- 20 reduzierenden Komponente liegt im Bereich zwischen 0,00005 und 0,5 Gew.%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,1 Gew.% bezogen auf die Monomerlösung und für Photoinitiatoren zwischen 0,001 und 0,1 Gew.% , bevorzugt 0,002 bis 0,05 Gew.%.

- Die Polymerisation wird in wässriger Lösung diskontinuierlich in einem
- 25 Polymerisationsgefäß oder kontinuierlich auf einem endlosen Band, wie es beispielsweise in der DE 35 44 770 beschrieben ist, durchgeführt. Diese Schrift wird hiermit als Referenz eingeführt und gilt als Teil der Offenbarung. Der Prozess wird bei Atmosphärendruck ohne äußere Wärmezufuhr durchgeführt, wobei durch die Polymerisationswärme eine vom Gehalt an polymerisierbarer Substanz
- 30 abhängige maximale Endtemperatur von 50 bis 150 C erhalten wird.

Nach dieser erfindungsgemäßen Polymerisationsweise werden Polymerisate mit entscheidend bessere Produkteigenschaften erhalten als sie für Produkte gemäß

der EP 262945 gemessen wurden, die durch eine isotherme Polymerisation synthetisiert wurden.

- 5 Nach dem Ende Polymerisation erfolgt eine Zerkleinerung des als Gel vorliegenden Polymerisates in technisch üblichen Apparaten. Das Verhältnis von zweitem zu erstem kationischen Polymer ist entscheidend für die Weiterverarbeitung des Polymergels. Überschreitet das Verhältnis den Wert von 0,01:10 bis 1:4, so entstehen sehr weiche Gele, die nach der Zerkleinerung sofort wieder verkleben
10 und eine Trocknung in technischem Maßstab nahezu unmöglich machen. Besonders kritisch sind Polymerisate mit kationischen Monomeranteilen von über 60 Gew.% weiterzuverarbeiten. Hierbei hat es sich oftmals bewährt, das Verhältnis von zweitem zu erstem kationischen Polymer auf 0,2:10 bis <1:10 einzustellen.
- 15 Das zerkleinerte Gel wird diskontinuierlich in einem Umlufttrockenschrank bei 70°C bis 150°C, bevorzugt bei 80°C bis 120°C und besonders bevorzugt 90°C bis 110°C getrocknet. Kontinuierlich erfolgt die Trocknung in den gleichen Temperaturbereichen beispielsweise auf einem Bandtrockner oder in einem Wirbelbettrockner. Das Produkt weist nach der Trocknung vorzugsweise einen
20 Feuchtegehalt von kleiner oder gleich 12 %, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 10 % auf.

- Nach der Trocknung wird das Produkt auf die gewünschte Kornfraktion gemahlen. Um ein schnelles Auflösen des Produktes zu erreichen, müssen mindestens 90
25 Gew.% des Produktes unter 2,0 mm, bevorzugt 90 Gew.% unter 1,5 mm groß sein. Feinanteile unter 0,1 mm sollten weniger als 10 Gew.% betragen, bevorzugt weniger als 5 Gew.%.

- Die erfindungsgemäßen Polymerisate eignen sich als Flockungshilfsmittel im Zuge
30 der Fest/Flüssig-Trennung. Insbesondere sind sie geeignet einsetzbar bei der Reinigung von Abwässern und bei der Aufbereitung von Trinkwasser. Darüber hinaus sind sie vorteilhaft als Retentionshilfsmittel in den Flockungsprozessen während der Herstellung von Papier verwendbar.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen erläutert. Diese Erläuterungen sind lediglich beispielhaft und schränken den allgemeinen Erfindungsgedanken nicht ein

Beispiele

Bestimmung der Viskosität des Polymeren

- 10 Die Viskositäten wurden mit einem Brookfield-Viskosimeter an einer 0,5 Gew.% Lösung in 10 Gew.% NaCl-Lösung bestimmt. Dabei betrug die Lösezeit eine Stunde.

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

15

ABAH:	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid
DIMAPA-Quat:	3-Dimethylammoniumpropyl(meth)acrylamid, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
ADAME-Quat:	2-Dimethylammoniummethyl(meth)acrylat, das mit Methylchlorid quaterniert wurde
DADMAC	Diallyldimethylammoniumchlorid

Zweites kationisches Polymere

- 20 Bei den in den Beispielen verwendeten zweiten kationischen Polymeren handelt es sich um Lösungspolymere aus DADMAC und DIMAPA-Quat, die mit verschiedenem Polymergehalt und verschiedenen Molekulargewichten (Mw nach GPC) hergestellt wurden. Die näheren Eigenschaften dieser Produkte sind in der Tabelle aufgeführt:

25

	Typ	Polymer- gehalt	Molekular- gewicht
K1	Poly-DADMAC	40 %	300.000
K2	Poly-DIMAPA- Quat	25 %	1.000.000
K3	Poly-DIMAPA- Quat	40 %	100.000
K4	Poly-DIMAPA- Quat	25 %	500.000

Bestimmung des Entwässerungseffektes nach der Siebtest-Methode

5

Diese Testmethode ist dem betrieblich zur Anwendung kommenden Entwässerungsverfahren, nämlich der kontinuierlichen Druckfiltration mittels Filterpressen oder Zentrifugalentwässerung in Zentrifugen, angepasst.

- 10 Mit dieser Methode werden gewöhnlich organische kationische Polymere bezüglich ihrer Eignung zur Konditionierung und Entwässerung von kommunalen oder industriellen Schlämmen geprüft.

Der Schlamm wird mit der zu prüfenden Flockungshilfsmittel-Lösung unter
 15 konstanten Bedingungen (je nach vorhandenem Entwässerungsaggregat) konditioniert. Nach der Konditionierung wird die Schlammprobe auf einem Metallsieb (200 µm Maschenweite) filtriert (= entwässert). Gemessen wird die Entwässerungsdauer (t_E) für eine vorgegebene Filtratmenge und das ablaufende Filtrat in seiner Klarheit in einem Klärkeil (optisch) beurteilt.

20

Klarheit: "0" = keine Klärung
 Klarheit: "46" = beste Klärung

Erfindungsgemäße Polymere:

Die erfindungsgemäßen Polymere werden nach dem Verfahren der Gelpolymerisation hergestellt.

5 Polymer 1

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 390,0 g 50 Gew.% wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 164,0 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 325,0 g 60 Gew.% DIMAPA-Quat und 90,0 g der 40 Gew.% Lösung des K1 wurde mit 4,0 g 50 Gew.% Schwefelsäure auf pH 5,0
10 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,45 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm
15 vermahlen.

Polymer 2

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 280,0 g 50 Gew.% wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 150,7 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80
20 vermischt. Nach der Zugabe von 433, g 60 Gew.% DIMAPA-Quat und 130,0 g der 40 Gew.% Lösung des K1 wurde mit 6,0 g 50 Gew.% Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,45 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von
25 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

Polymer 3

30 In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 378,0 g 50 Gew.% wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 303,6 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 260,0 g 80 Gew.% ADAME-Quat und 57,8 g der 40 Gew.% Lösung des K3 wurde mit 0,6 g 50 Gew.% Schwefelsäure auf pH 5,0

eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,45 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

Polymer 4

Die Synthese erfolgte wie die von Polymer 3, nur wurden 29,0 g der 40 Gew.% Lösung von K3, 274,3 g 80 Gew.% ADAME-Quat und 318,2 g Wasser zugegeben.

Polymer 5

Die Synthese erfolgte wie die von Polymer 3, nur wurden 78,8 g der 40 Gew.% Lösung von K3, 354,4 g 80 Gew.% ADAME-Quat, 270,0 g 50 Gew.% Acrylamid-Lösung und 296,1 g Wasser zugegeben.

Polymer 6

Die Synthese erfolgte wie die von Polymer 3, nur wurden 39,4 g der 40 Gew.% Lösung von K3, 374,1 g 80 Gew.% ADAME-Quat, 270,0 g 50 Gew.% Acrylamid-Lösung und 316,0 g Wasser zugegeben.

Polymer 7

Die Synthese erfolgte wie bei Polymer 2, nur wurden 70,0 g K1 und 210,7 g Wasser eingesetzt.

Polymer 8

Die Synthese erfolgte wie bei Polymer 2, nur wurden 90,0 g K1 und 192,4 g Wasser eingesetzt.

Polymer 9

Die Synthese erfolgte wie bei Polymer 1, nur wurden 64,8 g K1, 253,5 g Wasser, 370 g Acrylamidlösung und 308,5 g DIMAPA-Quat-Lösung eingesetzt.

Polymer 10

Die Synthese erfolgte wie bei Polymer 1, nur wurden 83,3 g K1, 235,1 g Wasser, 370 g Acrylamidlösung und 308,5 g DIMAPA-Quat-Lösung eingesetzt.

5

Beispiele zur Starttemperatur

Je höher die Starttemperatur, desto weicher sind die Gele, da die Molekulargewichte niedriger werden. Dies könnte man mit einer niedrigeren Monomerkonzentration verhindern. Beides führt aber zu Gelen, die nicht mehr zu verarbeiten sind. Daher sind generell Starttemperaturen von über 25 °C nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, das Gelzerkleinerung und Trocknung beinhaltet, nicht möglich.

10

Polymer 11

15 Die Synthese erfolgte wie in Polymer 1 beschrieben, nur wurde bei 10 °C gestartet.

Polymer 12

Die Synthese erfolgte wie in Polymer 1 beschrieben, nur wurde bei 15 °C gestartet.

Polymer 13

Die Synthese erfolgte wie in Polymer 1 beschrieben, nur wurde bei 20 °C gestartet.

20

Vergleichspolymere:

25

Vergleichspolymer 1

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 407,0 g 50 Gew.% wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 312,7 g Wasser sowie 0,15 g Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 277,50 g 60 Gew.% DIMAPA-Quat wurde mit 2,8 g 50 Gew.% Schwefelsäure und 0,30 g Ameisensäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymeri

30

sation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

5

Vergleichspolymer 2

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 240,0 g 50 Gew.% wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 285,3 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 466,7 g 60 Gew.% DIMAPA-Quat wurde mit 8,0 g 50 Gew.% Schwefelsäure und 0,30 g Ameisensäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

15

Vergleichspolymer 3

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 342,0 g 50 Gew.% wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 394,7 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 261,3 g 80 Gew.% ADAME-Quat wurde mit 2,0 g 50 Gew.% Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

25

Vergleichspolymer 4

In einem Polymerisationsgefäß wurden zunächst 270,0 g 50 Gew.% wässrige Acrylamidlösung vorgelegt und mit 335,5 g Wasser sowie 210 mg Versenex 80 vermischt. Nach der Zugabe von 393,8 g 80 Gew.% ADAME-Quat wurde mit 2,0 g 50 Gew.% Schwefelsäure auf pH 5,0 eingestellt, auf 0°C abkühlt und mit Stickstoff

30

ausgeblasen. Nach der Zugabe von 0,40 g ABAH (2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid) wurde die Polymerisation mit UV-Licht gestartet. Binnen 25 min läuft die Polymerisation von 0°C auf 80 °C. Das Polymer
5 wurde mit einem Fleischwolf zerkleinert und bei 100°C für 90 min getrocknet. Das Produkt wurde auf eine Kornfraktion von 90-1400 µm vermahlen.

Vergleichspolymer 5

Eine Mischung aus 133,3 g 75 Gew.% MADAME-Quat-Lösung, 250 g K1 und 283,7
10 g Wasser wurde mit Stickstoff gespült und auf 70 °C geheizt. Nach der Zugabe von 3,0 mL einer 2 Gew.%igen methanolischen AIBN-Lösung wurde 3 h bei 70 °C (isotherm) gerührt. Die Produktviskosität lag bei 19000 mPas.

Vergleichspolymer 6

15 Die Synthese erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben, nur wurden 250,0 g K1, 106,7 g MADAME-Quat, 40,0 g Acrylamid und 270,3 g Wasser eingesetzt.

Vergleichspolymer 7 (nach EP 262945 B1)

Die Synthese erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 5 beschrieben, nur wurden 250,0 g
20 K1, 80,0 g MADAME-Quat, 80,0 g Acrylamid und 257,3 g Wasser eingesetzt.

Vergleichspolymer 8 (nach EP 262945 B1) - Starttemperatur

Die Synthese erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 6 beschrieben, nur wurde bei 3°C mit 1000 ppm Na₂S₂O₈, 7 ppm FeSO₄ und 2000 ppm Na₂S₂O₅ gestartet. Die
25 Temperatur des Ansatzes stieg in 24 Min. auf 33°C. Nun wurde 60 Min. nachgerührt.

Vergleichspolymer 9 (nach EP 262945 B1) - Starttemperatur

Die Synthese erfolgte wie in Vergleichsbeispiel 7 beschrieben, nur wurde bei 3°C
30 mit 500 ppm Na₂S₂O₈, 7 ppm FeSO₄ und 1000 ppm Na₂S₂O₅ gestartet. Die Temperatur des Ansatzes stieg in 40 Min. auf 31°C. Nun wurde 60 Min. nachgerührt.

Anwendungstechnische Beispiele:

- Die anwendungstechnischen Versuche wurden zwar alle an Ilvericher Schlamm durchgeführt, der Schlamm wurde aber an verschiedenen Tagen entnommen, daher schwanken für die gleiche Polymer/ Schlamm-Kombination die Werte mitunter. Innerhalb eines Beispiels wurde immer die gleiche Schlammcharge verwendet. Die Eigenschaften des Klärschlammes einer Kläranlage können, wie dem Fachmann bekannt ist, mit der Zeit schwanken.

10 Anwendungsbeispiel 1:

Erfindungsgemäßes Polymer 1 wird mit Vergleichspolymer 1 verglichen so wie mit einer getrennten Dosierung von zuerst zweitem kationischen Polymer und danach erstem kationischen Polymer in Form der Vergleichspolymerisate ohne zweitem kat. Polymer.

- 15 Die Rührzeit betrug 10 s, die Filtratmenge 200 mL.

WS: Polymermenge („Wirksubstanz“), TS: Trockensubstanz Im Klärschlamm

Zugabemenge [Kg(WS)/t TS]	3,9	4,2	4,5
Zugabemenge [g(WS)/m³]	120	130	140
Vergleichspolymer 1	37s	22s	18s
	20	26	29
Vergleichspolymer 1 mit 10 % K2	33s	24s	19s
	25	28	29
Vergleichspolymer 1 mit 10 % K3	34s	21s	20s
	26	29	30
Vergleichspolymer 1 mit 10 % K4	32s	18s	17s
	25	29	30
Polymer 1	29s	16s	15s
	28	41	43

- 20 Angabe in s = Zeit für 200 mL Filtrat, in Fett Klarheit der Lösung

Anwendungsbeispiel 2

Erfindungsgemäßes Polymer 2 wird mit Vergleichspolymer 2 verglichen so wie mit einer getrennten Dosierung von zuerst zweitem kationischen Polymer und danach erstem kationischen Polymer in Form der Vergleichspolymerisate ohne Anteil an

5 zweitem kat. Polymer.

Die Rührzeit betrug 10 s, die Filtratmenge 200 mL.

WS: Polymermenge („Wirksubstanz“), TS: Trockensubstanz im Klärschlamm

Zugabemenge [Kg(WS)/t TS]	4,2	4,5	4,8
Zugabemenge [g(WS)/m³]	130	140	150
Vergleichspolymer 2	35s	25s	16s
	23	28	34
Vergleichspolymer 2 mit 10 % K2	35s	25s	16s
	26	31	34
Vergleichspolymer 2 mit 10 % K3	44s	28s	22s
	27	33	36
Vergleichspolymer 2 mit 10 % K4	40s	31s	23s
	28	32	35
Polymer 2	32s	20s	18s
	32	39	40

10

Angabe in s = Zeit für 200 mL Filtrat, in Fett Klarheit der Lösung

Anwendungsbeispiel 3

Erfindungsgemäße Polymere 3, 4, 5 und 6 werden mit Vergleichspolymer 3 und 4

15 verglichen.

Die Rührzeit betrug 10 s, die Filtratmenge 200 mL

WS: Polymermenge („Wirksubstanz“), TS: Trockensubstanz im Klärschlamm

Zugabemenge [Kg(WS)/t TS]	4,1	4,7	5,3
Zugabemenge [g(WS)/m³]	120	130	140
Vergleichspolymer 3	16s	10s	5s
	14	22	35
Polymer 3	25s	11s	6s
	17	24	42
Polymer 4	18s	12s	4s
	18	24	46
Zugabemenge [Kg(WS)/t TS]	4,1	4,7	5,3
Zugabemenge [g(WS)/m³]	120	130	140
Vergleichspolymer 4	40s	19s	12s
	14	26	44
Polymer 5	25s	15s	8s
	23	46	46
Polymer 6	25s	15s	8s
	15	38	46

Angabe in s = Zeit für 200 mL Filtrat, in Fett Klarheit der Lösung.

- 5 Aus den Ergebnissen der anwendungstechnischen Beispiele 1 bis 3 erkennt man die bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Polymere, wenn man als Wirkung beide Parameter –Geschwindigkeit der Filtration und Klarheit des Filtrates- berücksichtigt-

10 Anwendungsbeispiel 4:

Erfindungsgemäße Polymere 7, 8, 9 und 10 werden mit Vergleichspolymer 1, 5, 6 und 7 verglichen.

Die Rührzeit betrug 10 s, die Filtratmenge 200 mL.

- 15 WS: Polymermenge („Wirksubstanz“), TS: Trockensubstanz im Klärschlamm

Zugabemenge [Kg(WS)/t TS]	3,7	4,4	5,2
Zugabemenge [g(WS)/m³]	160	170	180
Vergleichspolymer 1	52s	33s	18s
	34	38	44
Polymer 7	35s	16s	9s
	40	46	46
Polymer 8	38s	16s	12s
	44	46	46
Polymer 9	24s	13s	8s
	44	46	46
Polymer 10	26s	16s	10s
	44	46	46
Vergleichspolymer 5	>	>	>
	100s	100s	100s
	0	0	0
Vergleichspolymer 6	>	>	>
	100s	100s	100s
	0	0	0
Vergleichspolymer 7	>	>	>
	100s	100s	100s
	0	0	0

Die Vergleichsbeispiele nach EP262945 B1 sind den erfindungsgemäßen

- 5 Polymeren deutlich unterlegen. Bei Dosiermengen, mit denen die erfindungsgemäßen Polymere gute Entwässerungsergebnisse liefern, zeigen die Vergleichsbeispiele noch keine auch annähernd befriedigende Entwässerung.

Anwendungsbeispiel 5:

- 10 Erfindungsgemäße Polymere 11, 12 und 13 werden mit Vergleichspolymer 1, 8 und 9 verglichen.

Die Rührzeit betrug 10 s, die Filtratmenge 200 mL.

WS: Polymermenge („Wirksubstanz“), TS: Trockensubstanz im Klärschlamm

5

Zugabemenge [Kg(WS)/t TS]	4,8	5,2	5,5
Zugabemenge [g(WS)/m³]	160	170	180
Vergleichspolymer 1	52s	46s	43s
	12	18	22
Vergleichspolymer 1 mit 10 % K1	54s	50s	45s
	16	26	31
Vergleichspolymer 1 mit 10 % K3	52s	48s	47s
	18	22	25
Polymer 11	17s	12s	10s
	34	40	46
Polymer 12	21s	18s	13s
	31	36	40
Polymer 13	23s	19s	16s
	32	35	39
Vergleichspolymer 8	>	>	>
	100s	100s	100s
	0	0	0
Vergleichspolymer 9	>	>	>
	100s	100s	100s
	0	0	0

Angabe in s = Zeit für 200 mL Filtrat, in Fett Klarheit der Lösung

10

Anwendungsbeispiel 6:

Kläranlage

In einer Kläranlage wurde ein kationisches Polyacrylamid (Praestol® 644 BC, ein kommerzielles Produkt der Fa. Stockhausen GmbH&Co. KG auf Basis von 55 %Gew. DIMAPA-Quat. und 45 Gew.% Acrylamid) mit dem Polymer 2 bezüglich der Flockungsleistung an kommunalem Klärschlamm verglichen.

Es zeigte sich, dass mit dem erfindungsgemäßen Polymer 2 2,85 kg/t TS zur Flockung benötigt wurden, während bei der Verwendung von Praestol® 644 BC 4,1 kg/t TS erforderlich waren. Darüber hinaus wurde gegenüber Praestol® 644 BC mit dem Polymer 2 eine um 1% höhere Trockensubstanz von 38,5 % im Filterkuchen erreicht. Ein Versuch mit dem Produkt CS 257, ein kationisches Polymer auf Basis von 70 Gew.% ADAM-Quat. und 30 Gew. Acrylamid, von der Fa. Nalco ergab nur 36 % TS bei einem Verbrauch von 5,4 kg/t TS.

15

20

25

30

Ansprüche

1. Pulverförmige, wasserlösliche kationische Polymerzusammensetzung die
5 mindestens zwei, in den kationischen Gruppen verschieden zusammengesetzte
kationische Polymere enthält, wobei ein erstes kationisches Polymer in Gegenwart
eines zweiten kationischen Polymeren in wässriger Lösung aus seinen
Monomerbestandteilen durch radikalische Polymerisation gebildet ist,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - 10 - die Polymerisation des ersten kationischen Polymeren in einer wässrigen Lösung
des zweiten kationischen Polymeren nach dem Verfahren der adiabatischen
Gelpolymerisation erfolgt.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das
15 Verhältnis von zweitem zu erstem kationischen Polymer zwischen 0,01:10 bis 1:4,
liegt.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass das
erste kationische Polymer ein mittleres Molekulargewichtsmittel von größer 1 Mio.
20 aufweist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
zweite kationische Polymer ein mittleres Molekulargewichtsmittel von unter 1 Mio,
aufweist.
25
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das
erste kationische Polymere unter Verwendung von kationischen Monomeren,
ausgewählt aus der Gruppe der kationisierten Ester und Amide der
(Meth)acrylsäure, jeweils ein quaternisiertes N-Atom enthaltend, vorzugsweise
30 quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid und quaternisiertes
Dimethylaminoethylacrylat gebildet ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, 2 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass das zweite kationische Polymere unter Verwendung von kationischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe Diallyldimethylammoniumchlorid und der kationisierten
- 5 Ester und Amide der (Meth)acrylsäure, jeweils ein quaternisiertes N-Atom enthaltend, vorzugsweise quaternisiertes Dimethylaminopropylacrylamid, quaternisiertes Dimethylaminoethylacrylat und /oder Diallyldimethylammoniumchlorid gebildet ist.
- 10 7. Zusammensetzung nach Anspruch 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass mit weiteren, nichtionischen wasserlöslichen Monomeren, vorzugsweise mit Acrylamid copolymerisiert ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das
- 15 erste kationische Polymere aus 20 bis 90 Gew.% kationischen Monomeren zusammengesetzt ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das
- 20 zweite kationische Polymere aus 70 bis 100 Gew% aus kationischen Monomeren zusammengesetzt ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das erste kationische Polymere eine niedrigere Ladungsdichte als das zweite kationische Polymere aufweist.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung von Polymerzusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 10 die mindestens zwei, in der kationischen Gruppe verschieden zusammengesetzte kationische Polymere enthalten, wobei ein erstes kationisches Polymer in Gegenwart eines zweiten kationischen Polymeren aus seinen
- 30 Monomerbestandteilen in wässriger Lösung durch eine adiabatische Gelpolymerisation radikalisch polymerisiert wird, **dadurch gekennzeichnet, dass**

- die wässrige Lösung aus kationischen Monomeren und dem zweiten kationischen Polymeren mit einer Konzentration von 10 bis 60 Gew.% angesetzt, die Starttemperatur für die Polymerisation in einem Bereich von -10 bis 25°C eingestellt
- 5 und durch ein Inertgas von Sauerstoff befreit wird,
- durch Zusatz eines Polymerisationsinitiators die exotherme Polymerisationsreaktion der Monomere gestartet wird und eine Erwärmung des Polymerisationsansatzes unter Ausbildung eines Polymergels bis zu seiner Maximaltemperatur erfolgt,
- 10 - nach Erreichen der Maximaltemperatur das Polymergel mechanisch zerkleinert und getrocknet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Starttemperatur der Polymerisation auf einen Bereich von 0 bis 15°C eingestellt

15 wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration der wässrigen Lösung aus Monomer und zweitem kationischen Polymer 15 bis 50 Gew.% beträgt.

20

14. Verfahren nach Anspruch 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerisationsinitiator aus einem Redoxsystem und/oder einem durch UV-Strahlung aktivierbaren System besteht.

25 15. Verfahren nach Anspruch 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation auf einem Polymerisationsband durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das wässrige Polymerisatgel nach seiner Zerkleinerung bei Temperaturen von 80°C bis

30 120°C auf einen Feuchtegehalt von kleiner oder gleich 12 getrocknet wird.

17. Verwendung der Polymere nach Anspruch 1 bis 10 als Flockungshilfsmittel zur Fest/Flüssig-Trennung.

18. Verwendung nach Anspruch 17 zur Reinigung von Abwässern und zur
Aufbereitung von Trinkwasser.

5 19. Verwendung nach Anspruch 17 bei der Herstellung von Papier.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F265/06 C08F265/10 C08F2/00 C02F1/56 B01D21/01
C02F11/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F C02F B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 112 005 A (BUCKMAN LABOR INC) 13 July 1983 (1983-07-13) claims 4-8,18,22-24; examples 5,6,8,9,15,17-19	1-10, 17-19
X	EP 0 262 945 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 6 April 1988 (1988-04-06) page 2, line 31 - line 50; example 2 page 5, line 46 - line 50	1-10, 17-19
X	DE 195 24 867 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ; NALCO CHEMICAL CO (US)) 9 January 1997 (1997-01-09) page 2, line 3 - line 8 the whole document	1-10, 17-19

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2004

Date of mailing of the international search report

23/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gold, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005807

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 02/083073 A (CHEN SHIH-RUEY THOMAS ; FREDERICK KEVIN W (US); CLEARWATER INC (US); D) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraph '0053!; examples 2-4 paragraph '0056! paragraph '0074! paragraph '0076! paragraph '0088!</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005807

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2112005	A	13-07-1983	AU 8854682 A	02-06-1983
			BE 894713 A1	31-01-1983
			BR 8206542 A	27-09-1983
			DE 3237018 A1	01-06-1983
			FR 2517314 A1	03-06-1983
			IT 1157242 B	11-02-1987
			JP 58093710 A	03-06-1983
			NL 8203877 A	16-06-1983
			NO 823519 A	30-05-1983
			NZ 201950 A	14-12-1984
			SE 8205445 A	23-09-1982
			ZA 8206951 A	31-08-1983
EP 0262945	A	06-04-1988	CA 1329283 C	03-05-1994
			DE 3788696 D1	17-02-1994
			DE 3788696 T2	28-04-1994
			EP 0262945 A2	06-04-1988
			ES 2061508 T3	16-12-1994
			JP 63101443 A	06-05-1988
			US 4835206 A	30-05-1989
DE 19524867	A	09-01-1997	DE 19524867 A1	09-01-1997
			WO 9703099 A1	30-01-1997
			US 6423801 B1	23-07-2002
WO 02083073	A	24-10-2002	CA 2443390 A1	24-10-2002
			EP 1379754 A1	14-01-2004
			NO 20034552 A	10-12-2003
			WO 02083073 A2	24-10-2002
			WO 02083743 A1	24-10-2002
			WO 02083813 A1	24-10-2002
			WO 02084070 A1	24-10-2002
			US 2003083204 A1	01-05-2003
			US 2003064044 A1	03-04-2003
			US 2002188040 A1	12-12-2002
			US 2003008779 A1	09-01-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005807

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08F265/06 C08F265/10 C08F2/00 C02F1/56 B01D21/01
C02F11/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08F C02F B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 2 112 005 A (BUCKMAN LABOR INC) 13. Juli 1983 (1983-07-13) Ansprüche 4-8, 18, 22-24; Beispiele 5, 6, 8, 9, 15, 17-19	1-10, 17-19
X	EP 0 262 945 A (ALLIED COLLOIDS LTD) 6. April 1988 (1988-04-06) Seite 2, Zeile 31 - Zeile 50; Beispiel 2 Seite 5, Zeile 46 - Zeile 50	1-10, 17-19
X	DE 195 24 867 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG ; NALCO CHEMICAL CO (US)) 9. Januar 1997 (1997-01-09) Seite 2, Zeile 3 - Zeile 8 das ganze Dokument	1-10, 17-19

-/--



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. September 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gold, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005807

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 02/083073 A (CHEN SHIH-RUEY THOMAS ; FREDERICK KEVIN W (US); CLEARWATER INC (US); D) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Absatz '0053!; Beispiele 2-4 Absatz '0056! Absatz '0074! Absatz '0076! Absatz '0088!</p>	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005807

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 2112005	A	13-07-1983	AU 8854682 A	02-06-1983
			BE 894713 A1	31-01-1983
			BR 8206542 A	27-09-1983
			DE 3237018 A1	01-06-1983
			FR 2517314 A1	03-06-1983
			IT 1157242 B	11-02-1987
			JP 58093710 A	03-06-1983
			NL 8203877 A	16-06-1983
			NO 823519 A	30-05-1983
			NZ 201950 A	14-12-1984
			SE 8205445 A	23-09-1982
			ZA 8206951 A	31-08-1983
EP 0262945	A	06-04-1988	CA 1329283 C	03-05-1994
			DE 3788696 D1	17-02-1994
			DE 3788696 T2	28-04-1994
			EP 0262945 A2	06-04-1988
			ES 2061508 T3	16-12-1994
			JP 63101443 A	06-05-1988
			US 4835206 A	30-05-1989
DE 19524867	A	09-01-1997	DE 19524867 A1	09-01-1997
			WO 9703099 A1	30-01-1997
			US 6423801 B1	23-07-2002
WO 02083073	A	24-10-2002	CA 2443390 A1	24-10-2002
			EP 1379754 A1	14-01-2004
			NO 20034552 A	10-12-2003
			WO 02083073 A2	24-10-2002
			WO 02083743 A1	24-10-2002
			WO 02083813 A1	24-10-2002
			WO 02084070 A1	24-10-2002
			US 2003083204 A1	01-05-2003
			US 2003064044 A1	03-04-2003
			US 2002188040 A1	12-12-2002
			US 2003008779 A1	09-01-2003